



TITLE:

# 化学反応系におけるChaoticな振舞

AUTHOR(S):

富田, 和久; 津田, 一郎

---

CITATION:

富田, 和久 ...[et al]. 化学反応系におけるChaoticな振舞. 物性研究 1979, 33(1): 1-22

ISSUE DATE:

1979-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89872>

RIGHT:

## 化学反応系における Chaotic な振舞<sup>\*</sup>

京大・理 富田和久・津田一郎<sup>\*\*</sup>)

(1979年9月19日受理)

### § 1. はじめに

一時代前の化学者にとっては、空間的に一様な反応系において反応物質や生成物質の濃度が時間的にみて振動したり不規則に変化したりすることは殆ど予想外のことであった。しかし、現在では化学反応に限らず、宇宙系や生物体を含む自然の到るところで、その様な現象が重要な役割を果していることがはっきり認識されつつある。本稿では、その中で特に Chaotic な振舞（不規則な時間変化）の問題に話を限定する。

厳密科学の特に秀れた性質として境界条件を制御した系においては、その振舞を一意的に予言できることを挙げることができよう。しかし、我々の周囲の自然界に眼を向ければ、簡単な決定論的予想を外れた不規則な振舞、すなわち広い意味での乱流現象が到る処に見出される。

予想の適中という見地から見れば、この様な不規則性は、なくもがなの付着物であるように考えられるかも知れない。しかし法則は決定論的でも解の性質は簡単な予言を許さない現象（chaotic な振舞）が存在するという意味で我々の認識は今日急速に改まりつつある。すなわち、熱平衡より遠い状態で作動する系にあっては、熱平衡においては見られなかった時間的振動が見られるだけでなく、制御パラメーターの適当な領域においては、その振動が本質的に不規則なものとなることが、ごく簡単な力学系においても認識されるようになったからである<sup>1)</sup>。このような場合には、物理的測定は必然的に不規則性をともなうという意味で、これは系に固有の“相”であると見た方がよい。Ruelle は流体における乱流現象をこのような見地から見直すことを提唱した<sup>2), 3)</sup>。

不規則性の原因は必ずしも、上述のごとく内因的なものばかりとは限らない。しかし、外因性の雑音が引き金役を果す場合であっても、結果として現われる不規則性が系に内

---

\* ) 本稿は「力学系における非線形回路の諸問題」に関するシンポジウム（数理解析研究所1979年7月）において発表した内容にもとづく。

\*\* ) TOMITA Kazuhisa, TSUDA Ichiro

在する非線型性のために外部雑音の増幅という概念では律しえず、むしろ系に固有の様相を呈する場合には、實際上、これを chaotic な相に準じて扱い方が便利であることが多い。厳密な数学的取扱いにおいては上記二者は区別すべきものであるが、有限精度をもつ物理的測定においては、両者を区別することは必ずしも容易でないのが現実だからである。

ここでは、以上のような意味で決定論的な法則から chaotic な振舞が導かれる一つの例として、Belousov-Zhabotinsky 反応（以下 B-Z 反応と呼ぶ）を取り上げ、現在までに報ぜられている実験的知見を報告し、これらを全体として理解しようとする理論的な試みについて述べる。

B-Z 反応は  $C_e^{4+} \rightleftharpoons C_e^{3+}$  を触媒とするマロン酸の酸化反応であるが、持続振動を出すためには、最低 3 変数必要な系である。これは次のようにして理解される。（図 1）

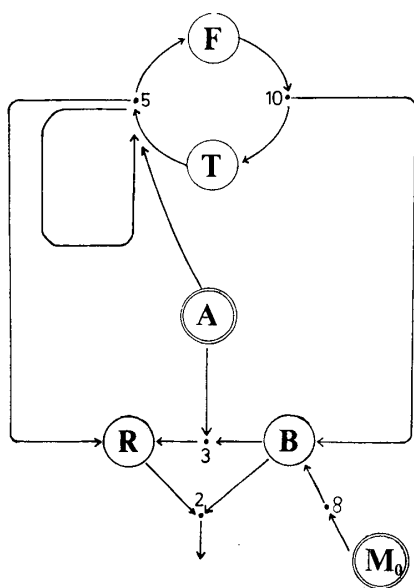


図 1 Kyoto モデルの反応回路  
 $F \equiv C_e^{4+}$  ,  $T \equiv C_e^{3+}$   
 $A \equiv B_r O_3^-$  ,  $B \equiv B_r^-$   
 $R \equiv HB_r O_2$ ,  
 $M_0 \equiv CH_2(COOH)$

$B_r^-$  が多量に存在する時は、主として(2)の反応回路が働き、 $HB_r O_2$  が減少する。 $B_r^-$  の量が少なくなれば、主として(5)の反応回路が働き、 $HB_r O_2$  が自己触媒的に増加するとともに  $C_e^{4+}$  が生みだされる。 $C_e^{4+}$  が多量になれば主として(10)の反応回路が働き、 $B_r^-$  の再生産が行われる。

もともと B-Z 反応は、非平衡開放系特有の秩序形成（空間的非一様のもとでは、パターン形成であり、空間的一様な場合には、持続振動すなわち limit cycle である。）の

出現する具体的な系として注目を集めたものである。それを理論的に説明するには上記のように3変数モデルが必要で、連続系で chaos が得られるのに最低必要な濃度空間の次元数と一致する。

最近、B-Z 反応の振動状態が外乱をできるだけ制御しても不規則に現われるという実験報告が行なわれた。この系に、原理的に chaos が存在するか否かについて論争があるので、筆者らは、この系についての模型解析を行なった。

## § 2. B-Z chaos に関する実験事実

Chaotic な振舞を観測した実験は全て流動系で行なわれている。ここで考える流動系においては系を流れの中におくことで開放系の意味が、いっそう明確になる。図2に示すように、マロン酸、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 等を一定流速で系におくりこみ、系内の反応によって得られた生成物( $\text{HBrO}_2$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 等)を一定流速で系外に取り出す。流動系で考えることで何が本質的に変るかは重要な問題であるので、後に詳しく議論する。

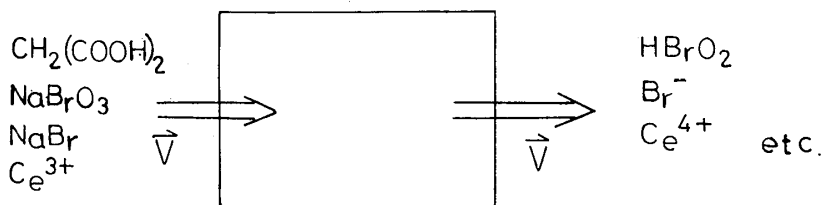


図2 流動系の概念図

さて、今までの化学反応の実験データは全て、一変数の時間変化 (time course) であったが、Rössler と Wegmann は2種類の電極を用い、2変数の相空間における軌道 (phase portrait) を実験的に描くことに成功した<sup>4)</sup>

2種の電極とは、 $\text{Br}^-$ に敏感な電極と、 $\text{Br}^-$ 以外のイオンに敏感な電極である。また、Hudson 達は Schmitz 達の実験 (図3)<sup>5)</sup>をもとに、さらに注意深く実験を行ない、パラメーター (流れの速度) のいくつかの領域において chaotic で再現可能な振舞があることを確認している。(図4)<sup>6)</sup>

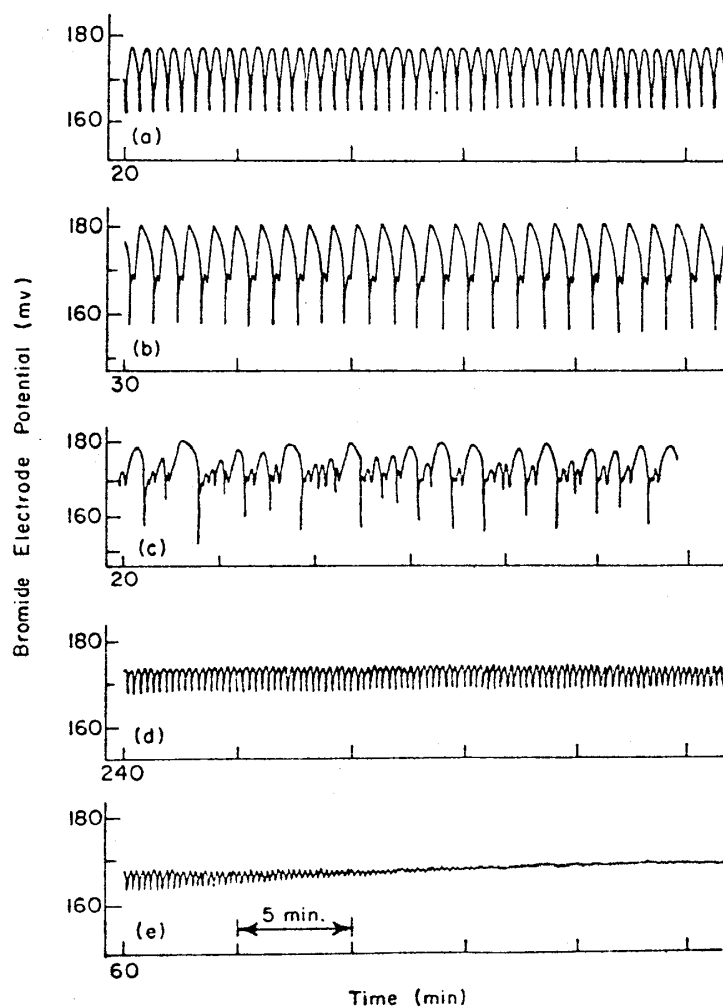


図3 Schmitz 達の実験結果（参考文献5）よりとった）

この結果は次のようにまとめられる。（(1)から(11)にいくに従い流れの速度は強くなる。）

- (1) 1ピークの limit cycle（振幅大）
- (2) 1ピークと2ピークで1周期を構成する limit cycle.
- (3) 2ピークの limit cycle
- (4) 2ピークと3ピークの振動がランダムに現われる。
- (5) 3ピークの limit cycle
- (6) 3ピークと4ピークの振動がランダムに現われる。

化学反応系における chaotic な振舞

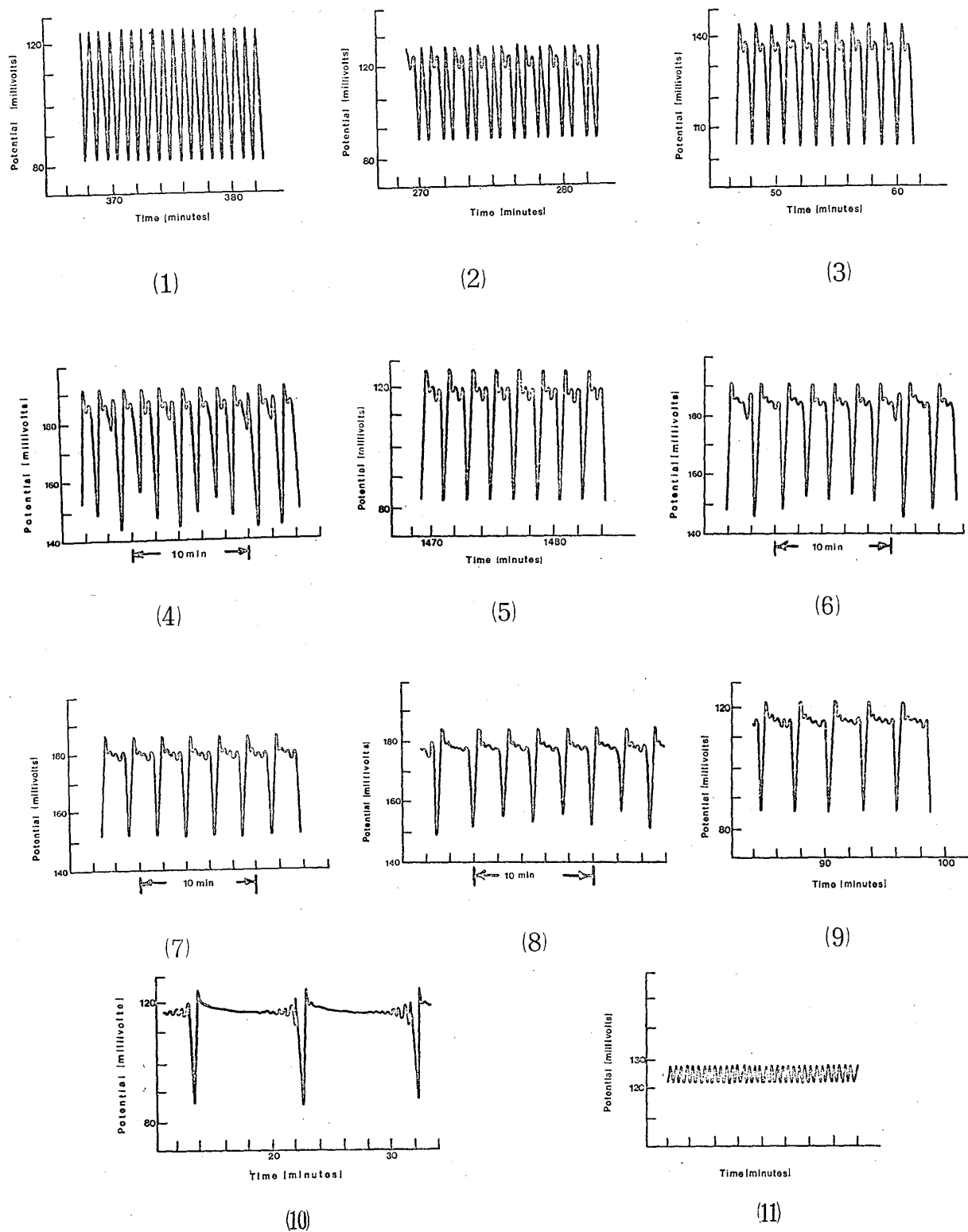


図4 Hudson 達の実験結果 (参考文献6)よりとった)

- (7) 4 ピークの limit cycle
- (8) 4 ピークと 5 ピークの振動がランダムに現われる。
- (9) 5 ピークの limit cycle
- (10) 長周期の多重ピーク振動
- (11) 1 ピークの limit cycle (振幅小)

Hudson 達の実験は、その問題意識と結果において注目に値するものであるので、後に我々の理論と関連づけて議論することにしよう。

### § 3. 従来の理論的試み

(Modified Oregonator<sup>7)</sup> と Tyson Model<sup>8)</sup>)

Noyes らは以前彼らが提出した Oregonator に逆反応を考慮しさらに流れを入れて 7 変数モデルのシミュレーションを行なった。その結果、limit cycle しか得られないことを示し、化学反応に chaos が存在する事に否定的な見解を述べている。それに反し、Tyson は流れを考慮し original Oregonator に基づいた 3 変数モデルを作り定性的に chaos の可能性を論じた。これは Rössler の sigmoidal slow manifold に基礎をおいたものであるが、sigmoidal slow manifold は酵素反応における、ミカエリス・メンテン型の反応を仮定して、はじめて出てくるもので、Rössler 流の考えを採用するとすれば、まづ「B-Z 反応にミカエリス・メンテン型の反応が、存在するか？」という事から始めるべきであろう。

しかるに、Tyson は、このような手続きをふまず、ad hoc になめらかな slow manifold を kinetic constant のスイッチングをとおして重なりのある step manifold におきかえて議論した。かりに、Tyson モデルをシミュレートして chaotic な振舞がみられたとしても、人為的に manifold に階段をつけたため解の一意性が破られている可能性がある。従って Tyson モデルは、あくまで定性的な範囲で考慮すべきものである。

### § 4. Kyoto モデル (Kyotor)

このように B-Z 反応に関して、chaos はありえないとする Noyes 派と Rössler 型の chaos が定性的に可能とする Rössler, Tyson 派との論争が行なわれている。

我々はこのような状況を考慮し、以前提出した 3 変数 ( $[\text{HB}_r\text{O}_2] \equiv \xi$ ,  $[\text{B}_r^-] \equiv \eta$ ,

$[C_e^{4+}] \equiv \zeta$  ) モデル<sup>9)</sup>に流れ (flow) を加えた問題<sup>10)</sup>として次の方程式を考察した。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\xi}{dt} = (1-\varphi)\xi + \eta - \xi\eta - \xi\zeta \\ \frac{d\eta}{dt} = -(1+\varphi)\eta + \zeta - \xi\eta + m_0 + \eta_0\varphi \\ P\frac{d\zeta}{dt} = -(1+P\varphi)\zeta + \xi - \xi\zeta \end{array} \right. \quad (1)$$

#### 4-1 (1)式の導出

この方程式は以下のようにして導かれる。(図1参照)簡単のため次の記号を用いよう。

流れの速度:  $v$ , 容器の体積:  $V_0$ ,  $[C_e^{4+}] + [C_e^{3+}] \equiv C$ ,

$[B_r O_3^-] \equiv A$ ,  $[CH_2(COOH)_2] \equiv M_0$ ,  $[HB_r O_2] \equiv X$ ,

$[B_r^-] \equiv Y$ ,  $[C_e^{4+}] \equiv Z$  ( $[a]$  は物質  $a$  の濃度)

反応  $i$  の kinetic constant:  $k_i$

すると, 流動系での Kyotor は,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = k_3 AY - k_2 YX + k_5 AX(C-Z) - \frac{v}{V_0} X \\ \frac{dY}{dt} = k_{10} Z - k_3 AY - k_2 XY + k_8 M_0 + \frac{v}{V_0} (Y_0 - Y) \\ \frac{dZ}{dt} = k_5 AX(C-Z) - k_{10} Z - \frac{v}{V_0} Z \end{array} \right. \quad (2)$$

シミュレーションの都合上, 次のようなスケーリングを用いよう。

$$\begin{aligned} \tau &= (k_3 A) t, \quad \xi = \left(\frac{k_2}{k_3 A}\right) X, \quad \eta = \left(\frac{k_2}{k_3 A}\right) Y, \\ \zeta &= \left(\frac{k_5}{k_3}\right) Z, \quad C' = \left(\frac{k_5}{k_3}\right) C, \quad m_0 = \frac{k_2 k_8}{(k_3 A)^2} M_0, \\ S &= \frac{k_2 k_{10}}{k_3 k_5 A^2}, \quad a = \frac{k_5 A}{k_2}, \quad \varphi = \frac{1}{k_3 A} \frac{v}{V_0} \end{aligned}$$

Noyes 達を実験的に定めた kinetic constant の値を考慮すれば, このスケーリングに



富田和久・津田一郎

よって右辺が, same order になる。このようにして(1)式を得る。(ただし,  $P = \frac{1}{a}$  とし, (1)式では,  $\tau$  を改めて  $t$  とかいた。)

#### 4-2 定常状態とその局所安定性

定常解は  $\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{bmatrix} = 0$  , すなわち

$$a_0 \xi^3 + a_1 \xi^2 + a_2 \xi + a_3 = 0 \quad (3)$$

の根で与えられる。

ただし,

$$a_0 = \varphi > 0$$

$$a_1 = \varphi(2 + \varphi + P\varphi) + m_0 + \eta_0\varphi - P\varphi$$

$$a_2 = P\varphi(m_0 + \eta_0\varphi) - 1 - (1 - \varphi^2)(1 + P\varphi)$$

$$a_3 = -(m_0 + \eta_0\varphi)(1 + P\varphi) < 0$$

局所安定性は次のようになる。

$$\xi = \xi_0 + x$$

$$\eta = \eta_0 + y$$

$$\zeta = \zeta_0 + z \quad ((\xi_0, \eta_0, \zeta_0) \text{ は定常解})$$

とにおいて,

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$K = \begin{bmatrix} 1 - \varphi - \eta_0 - \zeta_0, & 1 - \xi_0, & -\xi_0 \\ -\eta_0, & -(1 + \varphi + \xi_0), & 1 \\ \frac{1 - \zeta_0}{P}, & 0, & -\frac{1 + P\varphi + \xi_0}{P} \end{bmatrix}$$

$K$  の固有値を  $\lambda$  とすると,  $\lambda$  は

$$\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0 \quad (4)$$

の根より求まる。

ただし,

$$A = \frac{r+1+P\varphi}{P} + \alpha + \kappa$$

$$B = \alpha\kappa + \frac{r+1+P\varphi}{P}(\alpha + \kappa) + \frac{r\sigma}{P} - \beta\delta$$

$$C = \frac{1}{P} [(\alpha\kappa - \beta\delta)(r+1+P\varphi) + \beta\sigma + r\sigma\kappa]$$

$$\alpha = -1 + \eta_0 + \zeta_0 + \varphi, \quad \delta = \eta_0$$

$$\beta = \xi_0 - 1, \quad \kappa = 1 + \xi_0 + \varphi$$

$$r = \xi_0, \quad \sigma = 1 - \zeta_0$$

Hurwitz の判定条件に従えば,

$AB - C < 0$  で hard mode instability

$C < 0$  で soft mode instability

#### 4-3 指導原理

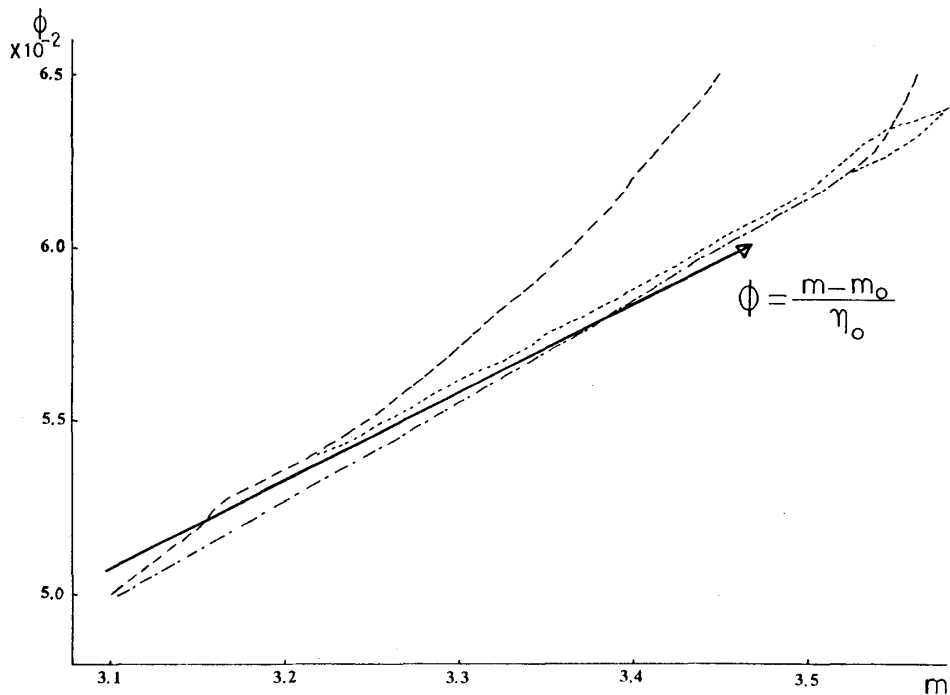


図5  $m - \varphi$  空間での相図

最も外側の2つの線で囲まれた領域が, 3重定常状態である。破線で囲まれた領域が, flow induced branchが, 不安定化する領域で点線で囲まれた領域が, bulk branchが, 不安定化する領域である。この2つが重なった領域が, 3重定常状態が, 存在し, かつ不安定化する領域である。

さて、我々は上記の問題意識のもとで方程式(1)を考察するわけだが、問題は制御パラメーターのどの領域に chaos を求めるかである。我々は3重定常状態が存在して、それらが全て不安定化する領域を目標とした。

(3式)(4式)を調べれば、そのような状態は、 $m-\varphi$  空間の相図として得られる。(他のパラメーターは固定して)これを図5に与える。

ここで  $\varphi = \frac{m-m_0}{\eta_0}$  に注意しよう。

これは、 $m_0$ ,  $\eta_0$  を適当に選べば、制御パラメーターとしての流れ  $\varphi$  を図の矢印の如く、変化させることができ、3重定常状態が、全て不安定化する領域を広く通過させることができることを意味する。いいかえれば、これらの領域で、いくつかの特徴的な運動が現われたとすれば、マロン酸と  $B_r^-$  の初期濃度を適当に選ぶことで、それらの運動の出現する、パラメーター領域を広げることができるわけで、実験的研究を行なう際に考慮すべき問題であろう。

#### 4-4 計算結果

上記の指導原理に導かれて、我々は(1)式をアナログ・コンピュータで解析した。(P=90)

その結果、次のような3つの特徴的な振動状態を得た。

1) 2種の focus (bulk branch と flow induced branch) をかかえこむ limit cycle が比較的広い領域で実現する。(comprehensive limit cycle 図6(a))

流れが小さい時は定常状態は1つしかない。それは流れがなくても出る分枝なので、bulk branch と呼ぶ。それに対して比較的強い流れでは、異なった分枝が出現する。これは流れに伴う新しい分枝なので、flow induced branch と呼ぶ。中間的な強さの流れでは2種の分枝をかかえこむものが出現する。これを comprehensive limit cycle ということにする。

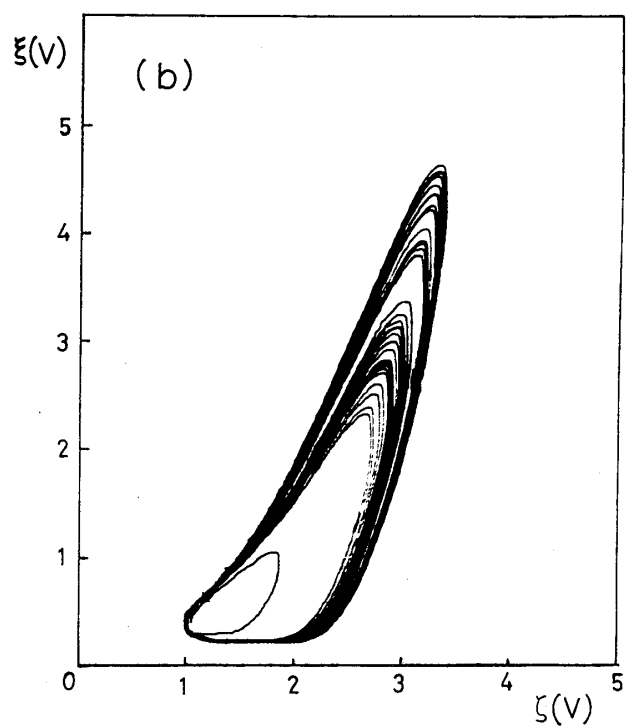
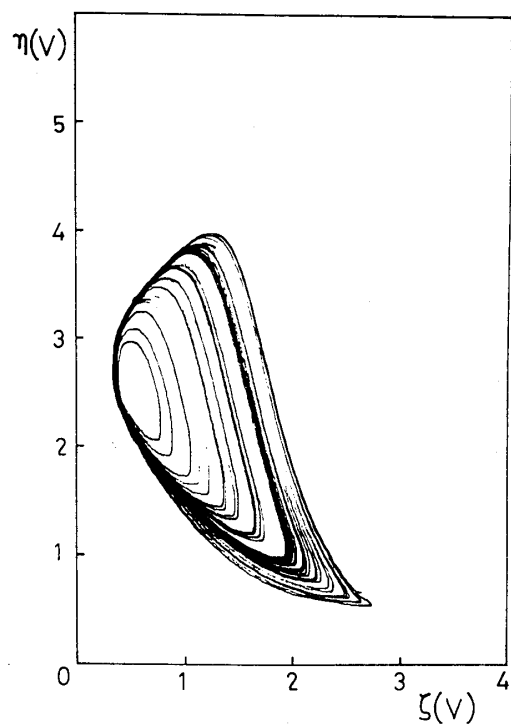
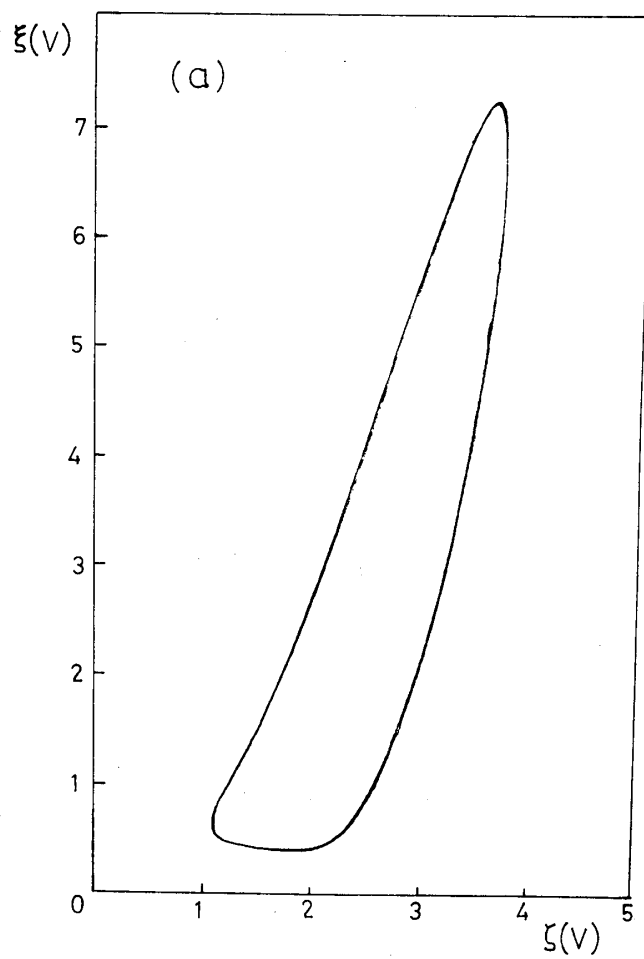
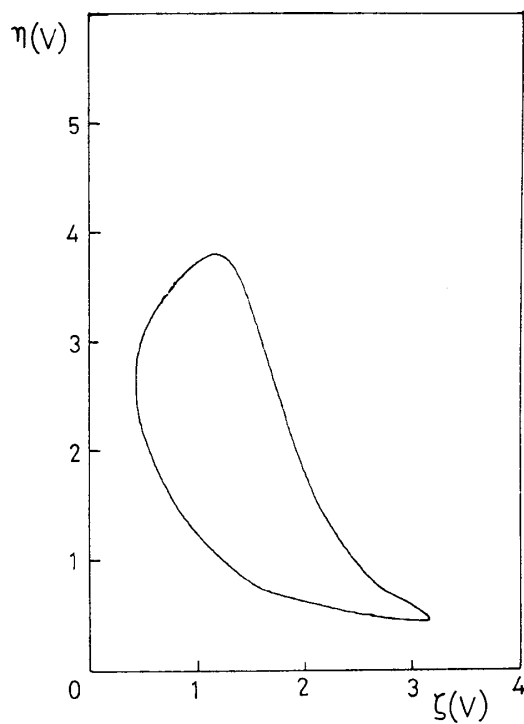
2) 比較的強い流れに対しては flow induced limit cycle に移行する。(図6(c))

3) 1), 2) の中間に明白に chaotic な振舞を示す領域がある。(図6(b))

また、comprehensive limit cycle (C. L. C) の周期は、flow induced limit cycle (F. L. C) の周期のほぼ2倍である。これは、bulk branch と flow induced branch の夫々に伴う運動の周期がほぼ等しいことを意味する。

3重定常状態は、bulk branch と flow induced branch が交替するところで現われ

る。



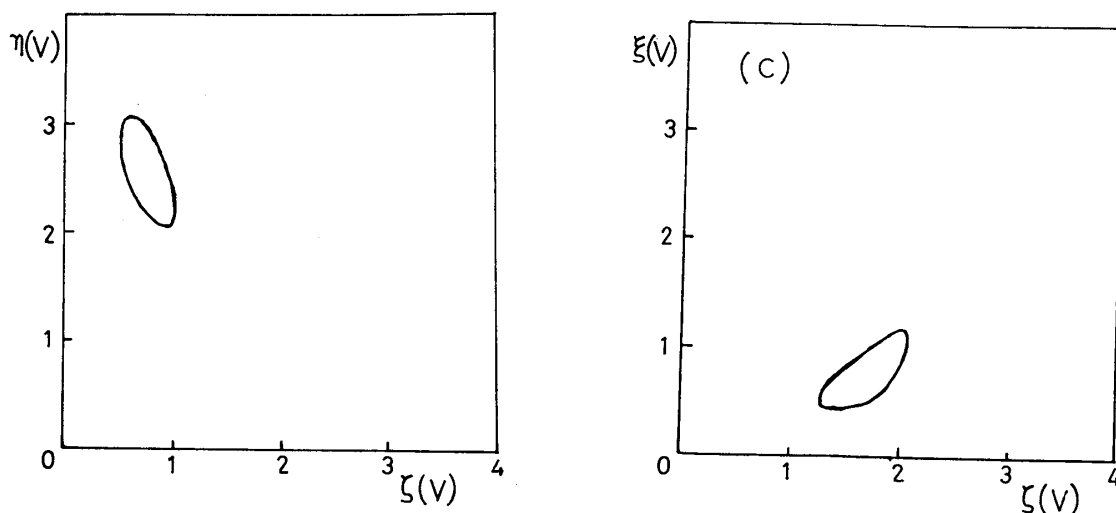


図6 Phase portrait  
3次元空間  $\xi-\eta-\zeta$  空間の運動を、 $\xi-\zeta$ 、 $\eta-\zeta$   
空間に射影した。

3つの定常状態のうち1つはサドルであり、他の2つは、不安定 focus であるが、これらの不安定 focus は、bulk branch と flow induced branch に対応する。これら3つを全てとり囲む limit cycle が、comprehensive limit cycle である。そして、flow induced branch の回りのみを回る limit cycle が flow induced limit cycle である。

上の1), 2), 3)の結果は定性的に Schmitz 達や Hudson 達の実験結果とよく一致する。このような3つの特徴的な振動状態が、どのようにして得られるかをみることによって、Hudson 達の実験の定性的な説明が可能となる。次節で我々の計算結果の解釈を行ない、Hudson 達の実験を理解することにしよう。

#### 4-5 流れの導入による新しい効果の出現と Hudson 達の実験の解釈

もともと Kyotor は流れなしでは、唯一つの定常状態をもつのみであるが、流れの導入により3重定常状態をもつようになった。そこで我々は、問題を流れの効果という観点から考えてみる。

一般に化学反応において、流れはどのような意味をもつのであろうか？ まづ、流れが全然ないとする、反応系の境界からの寄与はなくなり、反応系内部の全ての点で物質のわき出しや吸い込みが時々刻々行なわれていることになる。従って、系は Bulk な定常状態をもつ。(一般にはこのような定常状態の数は一つとは限らないが、今の場合に

は唯一である。)

次に流れの速度が無限大の極限を考えると、系内部で反応がおこるひまなしに反応物質も生成物質も容器の外へとり出される。この時、系内の物質の濃度を測定すれば、常に初期濃度に保たれているはずである。

B-Z 反応の実験を考えるなら、 $[B_r^-] = \eta_0$ ,  $[C_e^{4+}] = [HB_r O_2] = 0$  になっている。

このことから流れの導入は bulk branch 以外の新しい分枝を出現させることが分る。もっと实际的に流れの速度が有限の時を考えると、次のようになるであろう。すなわち、速い反応と遅い反応が存在し、かつ threshold concentration が存在するために、系に流れを与えることにより強制的に bulk branch と異なる分枝を生みだす。この新しい分枝を flow induced branch と呼んだのである。図7に示すように bulk branch と flow induced branch が重なりをもてば、多重定常状態が得られる。

今の問題の場合には、3重定常状態になる。

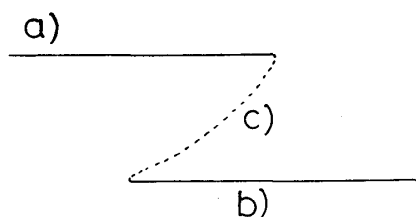


図7 a) bulk branch  
b) flow induced branch  
c) a), b) をつなぐ不安定分枝

この flow induced branch の出現により F.L.C が得られる。これが Schmitz や Hudson の実験で流れの速度を比較的強くした時に現われる小さな limit cycle に対応する。我々のシミュレーションはこの F.L.C と C.L.C の相互作用により chaotic な振舞がおこっているように見える。もし相互作用による周期のみだれが全然ないとなると chaotic な振舞にみられる大振幅と小振幅の周期は additive になる。

このような考えに基づいて Hudson 達の実験データを調べてみよう。Hudson の実験データは time course であるが、縦軸は  $B_r^-$  に敏感な電極での測定値である。(これは我々の  $\eta$  軸に対応する。) 図4にみられるように、 $B_r^-$  の振動は、大きな振幅の振動に小さい振幅の振動が加わってほぼ1周期を構成する。我々の理論との関連でいえば、この

小振幅の振動は F.L.C に対応し、大振幅の振動は C.L.C に対応する。

これは次のようにして確められる。

C.L.C の周期を  $T$ ， F.L.C の周期を  $\tau$  とするとほぼ  $T \simeq 2\tau$  の関係がなりたつ。  
 $P$  のピークをもつ limit cycle の周期を  $T_p(\text{theor})$  とすれば、これは

$$T_p(\text{theor}) = T + (P-1)\tau = (P+1)\tau$$

で与えられる。

Hudson 達の実験データでは、 $\tau \sim 0.48$  分であり、これを用いて実験データから  $T_p(\text{obs})$  を測定し、 $T_p(\text{theor})$  と比較すると次表のようになる。

			$T_p(\text{theor})$ と $T_p(\text{obs})$ が大変よい
$P$	$T_p(\text{obs})$	$T_p(\text{theor})$	一致を示していることが理解される。
1	0.96 min	0.96 min	さらに Hudson 達の実験データから振
2	1.34	1.44	幅についても測定してみると、C.L.
3	1.88	1.92	C の振幅を流れの速度の関数とみて $A(\varphi)$ 、
4	2.50	2.40	F.L.C の振幅を同様に $a(\varphi)$ とす
5	2.88	2.88	れば、 $A(\varphi) \sim 11.0 \times a(\varphi)$ かつ $A(\varphi) \sim$
0	0.48	0.48	$\text{const.}$ 、 $a(\varphi) \sim \text{const.}$ の関係がな
			りたつ。

これらの考察から実験は bulk branch と flow induced branch に対応する 2 つの分枝の存在を示し、soft mode instability, すなわち安定性の交替 (exchange of stability) の存在を暗示する。これはまさに 3 重定常状態の領域をみていることになり、モデル計算の結果に基づく我々の考えで、かなりよく説明されることを示している。実験と理論との直観的な比較のために我々のモデルで chaotic な振舞を示すところの time course をあげておこう。(図 9) 一方、Schowalter, Noyes and Bar-Eli の小さい振動は対数的に小さいのであり、Hudson 達の実験の近似としては、よくないだろう。

以上のように Chaotic Kyotor は実験事実を定性的によく説明することが分った。

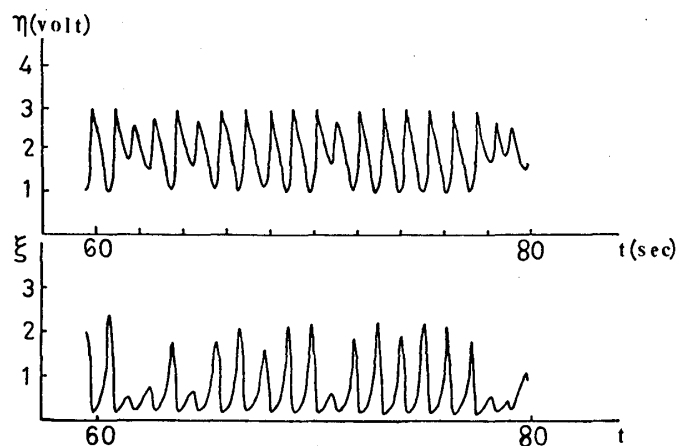


図9 Chaos の時間発展

#### 4-6 一つの分岐模型

それでは一体, Kyotor における chaotic な振舞を分岐 (bifurcation) の観点からどのように理解したらよいであろうか。図 10 に予想される分岐の様子を書いた。

我々のモデルには slow manifold が存在し状態空間での運動は平面的になる。従って重要な事はサドルの  $\alpha$  枝と  $\omega$  枝の位置関係である。図 11 のような  $\alpha$  枝から  $\omega$  枝にひいたベクトルを  $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$  としよう。図 10 をみると分るように,  $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$  が, C.L.C と F.L.C で符号を変える。従ってその中間に  $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega} = 0$  の状態が存在する。厳密に  $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega} = 0$  の状態は接線型ホモクリニックで構造不安定であるので実際には実現しないが, 系が 2 つの構造安定相 (C.L.C と F.L.C) の間で構造不安定な状態を経過せねばならない以上, C.L.C と F.L.C を移り変る型の chaotic な振舞が中間のパラメーター領域でおこるとするのは不自然な事ではない。

chaotic な振舞の原因としてこの場合考えられるのは次の 2 つのいずれかである。<sup>11)</sup>

1°, 制御パラメーターが外部からの摂動 (熱雑音, 力学的ノイズ) により, ある幅  $\delta$  の精度でしか決定されず C.L.C と F.L.C の間の移り変りをひきおこす。

(extrinsic chaos)

2°, 制御パラメーターの代りに第 3 番目の次元 (slow manifold に垂直な方向の次元) を使って上記の移り変りが実現される。(intrinsic chaos)



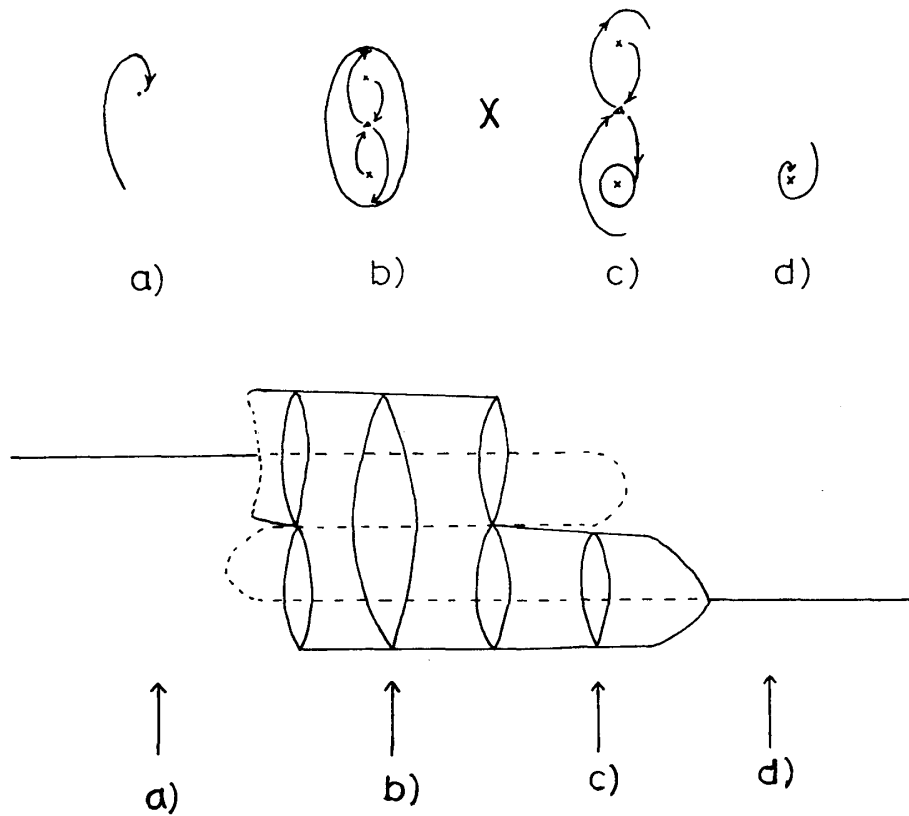


図 10 Chaotic Kyotor の分岐の様子  
分岐図の上に対応する理想化された相図を書いた。

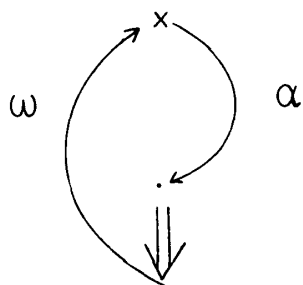


図 11 サドルの  $\alpha$  枝  $\omega$  枝とベクトル  $d_{\alpha \rightarrow \omega}$   
× はサドルを表わす。  
・ は安定な focus または、粗視化した安定な limit cycle を表わす。

1° の場合には外部からノイズを加えることで chaos の出現するパラメーター領域が広がるはずである。我々の場合には、そのような事がない事を確かめた。

2° の場合には、ポアンカレ写像が、カット型（例えばローレンツ chaos）か折れ曲り型（例えばレスラー chaos）か、いずれかであれば問題はない。

図 10 から分るように Kyotor の chaotic な振舞にとって F.L.C の存在、従って

flow induced branch の存在が重要である。それでは、我々のモデルで F.L.C が実際可能かどうかを議論しよう。

(1)式にもどろう。(ここで  $\xi \rightarrow x$ ,  $\eta \rightarrow y$ ,  $\zeta \rightarrow z$  と記号をおきかえる。)  $P \gg 1$  より  $\dot{x} = 0$ ,  $\dot{y} = 0$  が早く実現する。これは2つの曲面  $y = f(x)$ ,  $z = g(x)$  を決定するが,  $z = g(x)$  は  $z$  方向の安定性が決定されないまま残る。

slow manifold として採用すべきは,  $y = f(x) = \frac{(m+1-\varphi)x}{x^2 + (2+\varphi)x - 1}$  である。この面上でのダイナミックスは,

$$\begin{aligned} \dot{x} &= (1-\varphi)x - \frac{(m+1-\varphi)x(x-1)}{x^2 + (2+\varphi)x - 1} - xz \\ P\dot{z} &= -(1+P\varphi)z + x - xz \end{aligned} \quad (5)$$

となる。2つの nullcline  $\dot{x} = 0$ ,  $\dot{z} = 0$  はそれぞれ図12(a)(b)のようになる。

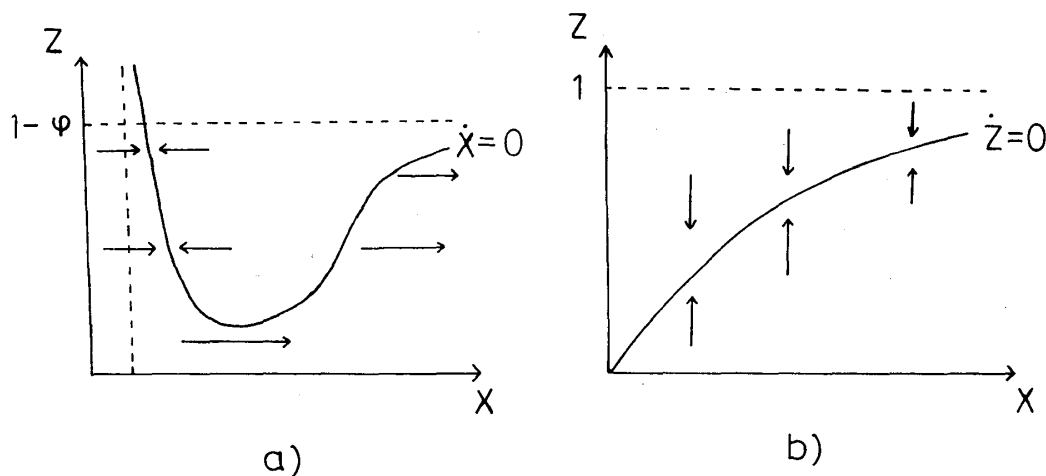


図12 nullcline ( $\dot{x} = 0$ ,  $\dot{z} = 0$ )  
矢印はベクトル場の方向を示す。

従って slow manifold 上での軌道の定性的な様子は図13のようになる。

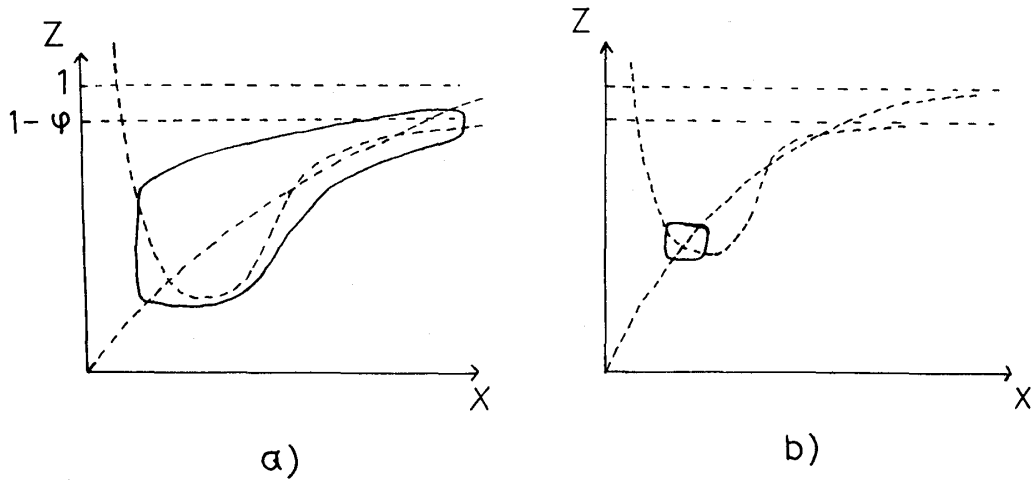


図 13 (a) C.L.C (1 例)  
(b) F.L.C  
 $\dot{x} = 0$  と  $\dot{z} = 0$  の交点が定常状態

(b)のような状況になれば, F.L.C が可能ということになる。

#### 4-7 スペクトルの問題

我々は, この章を通じて現在注目されている B-Z chaos を, 模型解析によって 3 重定常状態が全て不安定化する制御パラメータの領域で考察してきた。Chaotic な振舞が, どの程度 chaotic であるかは, パワースペクトルを調べてみればよい。結果を図 14 に与える。(ただし高調波は書かれていない。) 14 (b)に注目すると C.L.C と F.L.C の周波数を基本的に保ちながら, その回りにパワーが広がってくる。これはまた, 軌道が C.L.C, F.L.C の間を移り変っていることを示している。

もし, このスペクトルの幅が, もっと広がっているなら軌道の自己相関関数は急激にダンプしすみやかに記憶を失うことになる。今の場合, この幅がそれ程広くないわけだから, C.L.C と F.L.C の記憶をかなり保っていることが分る。

非線型方程式の出力が, 何らかの意味の chaotic な振舞を示す場合, いつもスペクトルが, かなり広い周波数領域にわたって, 広がるわけではないことを注意しておく。

かなり広がる例としては, Lorenz 系の, 例えば,  $\sigma = 10$ ,  $b = 2.667$ ,  $r = 28$  でのスペクトルである。(図 15)<sup>12)</sup>

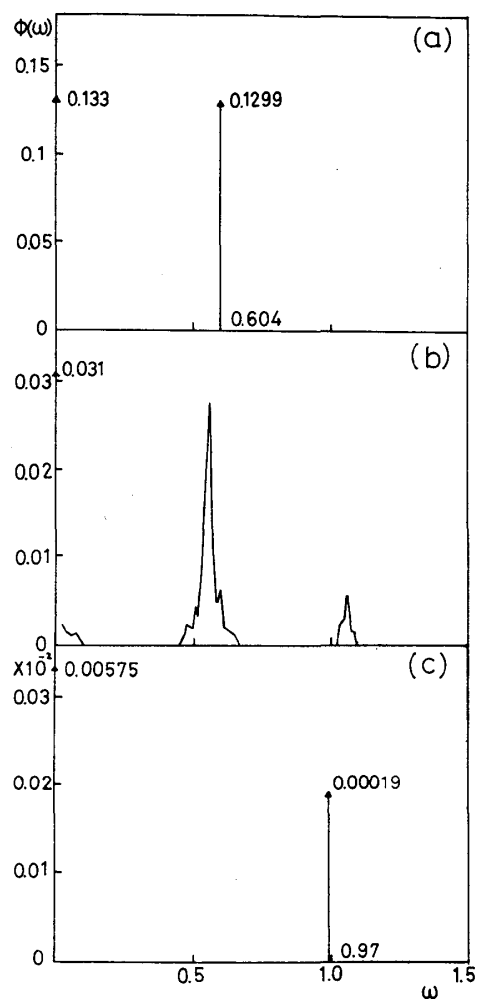


図 14 パワースペクトル (FFTによる)

(a) C.L.C

(b) Chaos

(c) F.L.C

それぞれ変数 $\xi$ のパワーを示す。

また、基本的な周波数の回りに多少広がる程度のものとしては、Rössler 系があげられる。(図 16)<sup>13)</sup> a, b

Rössler 系の場合には、メビウスの帯ができていますので、座標のとり方によっては、ほとんど周期的に見える方向が存在する。<sup>14)</sup>このように、パワースペクトルは座標のとり方に、大きく依存するが、我々の場合には $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ どの方向でも大差ない。

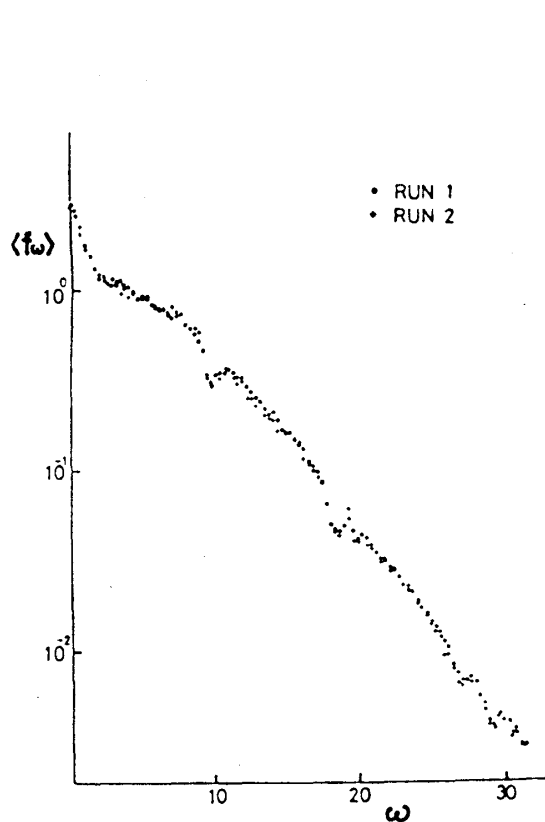


図 15 Lorenz 系のスペクトル  
(参考文献 12)よりと  
った。)

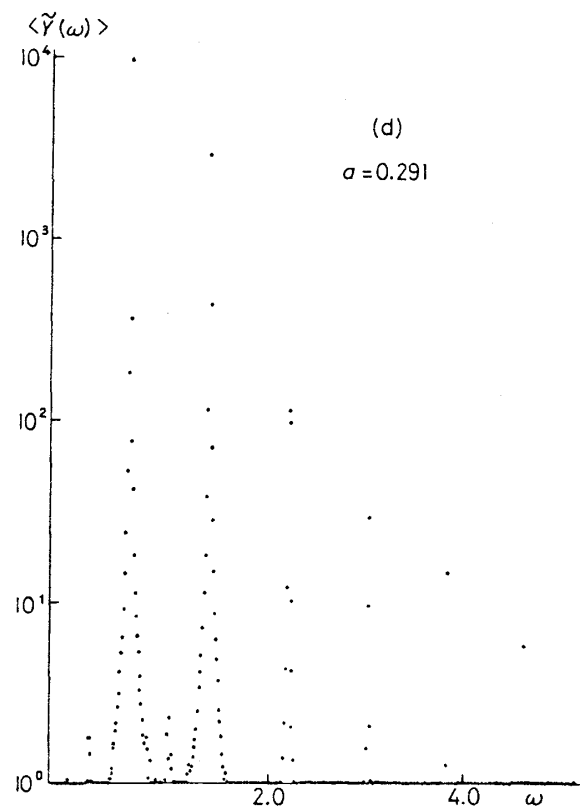


図 16 Rössler 系のスペクトル  
(参考文献 13)<sub>b</sub>よりと  
った。)

14 図(b) で、もう一つ注意すべきは、低周波領域にパワーがあらわれることである。周波数 0 に極めて近いところは、FFT 算法の限界により、定量的には、正確なことは言えないが、かなり高い周波数領域まで、ひろがってくることは、系固有の問題が、内在していると考えられるであろう。

低周波付近、C.L.C. 付近、F.L.C 付近のスペクトルの広がり(幅)が、same order であることに注意しよう。いいかえれば、それぞれの特性時間  $\tau$  が、same order であるということである。今、C.L.C. に周波数の原点を移す。系は F.L.C の近傍に平均  $\tau$  だけ滞在し、C.L.C に移る。そこで、また平均  $\tau$  だけ滞在し、F.L.C に戻ってくる。つまり F.L.C に着目すれば、自分の記憶を失って、 $\tau$  時間後にまた記憶を回復するわけである。C.L.C に周波数の原点を移しても同様の議論がなされる。このように  $\tau$  時間毎の記憶の回復が、0 周波数近傍に特性時間  $\tau$  をもつスペクトルの広が

りとなって現われる。これは、C.L.C と F.L.C 間の移りかわりによって生じた重心の運動に由来するもので、switching spectrum とでも呼ぶべきものである。

以上のように Chaotic Kyotor のメカニズムは、C.L.C と F.L.C 間のスイッチングであるが、このスイッチングが、本質的に strange attractor に起因するものかどうかを判定するためには、ポアンカレ写像、あるいはローレンツ・プロットを調べる必要がある。

## § 5. 結 び

以上において、我々は、決定論的方程式から chaotic な振舞の導かれる例として、B-Z 反応を選び、簡単化した3自由度模型 (Kyoto 模型) について、その可能性を示した。これは B-Z 反応が chaotic な振舞を示しうるか否かについて、見解の分れている現状においては、意味のある新たな指摘であろう。現在のところ、B-Z 反応系で chaotic な振舞が得られた実験は全て“流れ”の中で行なわれている。流れの導入により、何が本質的になるかは、第4章第5節に詳しく論じたが、新しい分枝の出現により多重定常状態が可能になるということである。流れの中での実験においてのみ chaotic な振舞が観測されていることを思えば、模型解析としては、流れを導入したことにより、かつそのことにおいてのみ、方程式に新しい特性が付加されるというものが、現象を説明するためには、最も望ましいであろう。

我々の模型は、ちょうどこのような特徴をそなえている。そして、我々の問題のたて方も、このような実験事実にも則しているということを強調しておきたい。

しかし乍ら、この簡単な模型の場合については、chaos の現れる条件は、実際の反応の場合よりも狭いようで、数学的な詳細に関しては、デジタル計算を含めて、なお将来の解析を待たねばならない点が多い。さらに、Hudson 達の慎重な実験では comprehensive limit cycle と flow induced limit cycle の間に数段階のカスケードがあり、各段階に関して chaotic な相が現われているが、これは簡単化した3自由度模型から導くことは困難で、より詳細な取扱いが必要であろう。しかし、それにも拘らず、3自由度の模型の示す1段階の chaos は定性的にこの領域に現われる chaos の性質をよくあらわしていると言うことが出来よう。

## 謝 辞

本研究を通して、アナログ計算機を使わせていただき、数々の貴重な議論をしていただいた、京大工学部電気工学教室の上田皖亮教授に感謝いたします。また、アナログ計算機の使用について、お教えいただいた、京大工学部電気工学教室の倉光正己氏に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) Lorenz, E. N., J. Atmospheric Sciences, **20**, 130 (1963)  
Cook, A. E. and P. H. Roberts, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. **51**, 744 (1970)
- 2) Ruelle, D., 王子セミナー 1978年7月, Progr. theor. Phys. Suppl. **64**, 339 (1978)
- 3) Tomita, K. and T. Kai, 王子セミナー 1978年7月, Progr. theor. Phys. Suppl. **64**, 280 (1978)
- 4) Rössler, O. E. and K. Wegmann, Nature, **271**, 89 (1978)  
Wegmann, K. and O. E. Rössler, Z. Naturforsch. **33a**, 1179 (1978)
- 5) Schmitz, R. A., K. R. Graziani and J. L. Hudson, J. Chem. Phys. **67**, 3040 (1977)
- 6) Hudson, J. L., M. Hart and D. Marinko, J. Chem. Phys. (to be published)
- 7) Showalter, K., R. M. Noyes and K. Bar-Eli, J. Chem. Phys. **69**, 2514 (1978)
- 8) Tyson, J. J., J. Math. Biol. **5**, 351 (1978)
- 9) Tomita, K., A. Itō and T. Ohta, J. theor. Biol. **68**, 459 (1977)
- 10) Tomita, K. and I. Tsuda, Phys. Letters **71A**, 489 (1979)
- 11) Broomhead, D. S., Submitted to Progr. theor. Phys.
- 12) Aizawa, Y. and I. Shimada, Progr. theor. Phys. **57**, 2147 (1977)
- 13) a, Aizawa, Y. and I. Shimada (private communication)  
b, Nagashima, T. Progr. theor. Phys. Suppl. **64**, 368 (1978)
- 14) Aizawa, Y. (private communication)